

蒙脱土负载型引发剂的制备及在苯乙烯乳液聚合中的应用*

杨晋涛 范 宏 卜志扬 李伯耿**

(化学工程国家重点联合实验室 浙江大学聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘 要 通过正离子交换将引发剂 AIBA 负载在蒙脱土上制得负载型引发剂 V50-MMT,进而采用原位乳液聚合方法引发苯乙烯聚合制备 PS/MMT 纳米复合材料,采用 XRD、TGA、DSC、TEM 和抽提等方法对负载型引发剂和纳米复合材料进行了表征.结果表明,负载过程中引发剂 AIBA 进入了 MMT 的片层之间;聚合过程中介于片层间的引发剂因发生分解一方面产生自由基引发 St 聚合,另一方面 MMT 发生了剥离分散;由此法制备的 PS/MMT 纳米复合材料,MMT 片层无规、均匀地分散于 PS 基体中,片层厚度在几个纳米至十几个纳米之间,长度为几十至几百个纳米不等;大量的 PS 链段以化学链接枝在 MMT 的片层上,接枝在 MMT 片层上的 PS 的分子量及其分布与游离的 PS 不同.

关键词 MMT 负载型引发剂, 苯乙烯, 乳液聚合

上世纪 90 年代初,日本丰田公司首次制备了尼龙-6/蒙脱土(MMT)纳米复合材料,其机械强度、热变形温度较纯尼龙-6 有大幅度的提高^[1,2].自此,蒙脱土被广泛用来改性其他聚合物如聚对苯二甲酸乙二酯^[3]、聚氯乙烯^[4]等以提高聚合物的机械、耐热和阻隔等物理性能.在聚合物/MMT 纳米复合材料中,蒙脱土片层的分散性及聚合物基体与蒙脱土片层之间的相互作用是影响纳米复合材料性能的两个关键因素.为此,研究者^[5,6]采用带反应基团插层处理剂对 MMT 进行化学改性,希望在 MMT 片层剥离分散的同时赋予聚合物与 MMT 片层表面之间有良好的结合力.采用这种方法的难点在于匹配插层剂与 MMT 及插层处理剂与聚合物之间的亲和能力.为使 MMT 片层剥离分散良好,一般都采用季铵盐类化合物作为插层处理剂.但是,当聚合物呈非极性时,即使插层剂的预处理使得 MMT 的层间距大幅度增加,当聚合物引入时,MMT 的层间距不仅回复,甚至可能出现 MMT 片层的团聚体.我们^[7]尝试将催化剂直接负载到 MMT 片层上进而催化丙烯聚合,较好地实现了 MMT 在聚丙烯中的良好剥离和分散,但催化剂的活性有很大损失.这主要是因为天然 MMT 中的一些杂质灭活了配位聚合的催化剂.近来有文献^[8,9]将引发剂负载于 MMT 的片层上,进一步引发单体进行本体自由基聚合,使得聚合物在 MMT

的片层上生长,从而促进了 MMT 的剥离分散,但采用本体聚合反应时间长、产物分子量低^[10].

本文采用负载型引发剂引发乳液聚合制备了 PS/MMT 纳米复合材料,对乳液聚合过程中 MMT 的层间距以及 MMT 和乳胶粒子的粒径进行了考察,同时对纳米复合材料的结构和性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

Na 基蒙脱土(正离子交换容量 CEC 约为 105 mmol/100 g),临安粘土厂,实验室纯化处理;苯乙烯,工业品,减压蒸馏精制;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA),化学纯,百灵威化学试剂公司;硫酸镁,分析纯,上海试剂公司;十二烷基硫酸钠,分析纯,广西汕头市西陇化工厂.

1.2 负载型引发剂的制备

精确称量 1.5 g Na-MMT,分散在 100 mL 去离子水中,搅拌,恒温 25℃,加入一定量的 AIBA 水溶液,搅拌,保持温度 30 min,离心沉淀,用去离子水洗 3 次,以除去游离的 AIBA,最终的沉淀即为负载型引发剂,标记为 V50-MMT;并在低温下真空干燥至恒重,由 V50-MMT 与 Na-MMT 之间的重量差计算得 AIBA 的负载量.

* 2005-04-05 收稿,2005-07-06 修稿;国家杰出青年科学基金(基金号 20125617)、国家重点基础研究发展规划项目(项目号 2005CB623804)资助项目;**通讯联系人,E-mail: bgli@zju.edu.cn

1.3 乳液聚合制备 PS/MMT 纳米复合材料

将离心得到的负载型引发剂 V50-MMT 重新分散在 100 mL 去离子水中,加入到装有温度计、冷凝管、机械搅拌装置的夹套玻璃反应釜中,恒温 25℃ 搅拌 5 min,加入 0.75 g 乳化剂 SDS(溶于 20 mL 水中),然后加入 30 g St,升温到反应温度 70℃ 聚合 4 h.为了得到在 MMT 片层上长的那部分乳胶粒子,我们将一部分复合乳液采用高速离心机离心,所得沉淀用去离子水反复洗涤以除去游离的乳胶粒子,再用乙醇洗涤后 70℃ 下真空干燥得到原位聚合产物,标记为 PS/MMT(L);其余的乳液中加入 10% 的硫酸镁溶液得到凝聚物,过滤,用去离子水反复冲洗数次,70℃ 下真空干燥 24 h,得到聚合产物,标记为 PS/MMT(Y).

1.4 测试与表征

用 XD-98(Philip X 光管)X 射线衍射仪测定蒙脱土的层间距 d ,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,步宽 = 0.02° ,靶为 Cu,管压 = 36 kV,管流 = 30 mA 狭缝,1,0,32,1;乳液的粒径采用 Coulter 粒径仪测定;用日本电子 JEM-1200EX 电子显微镜观察纳米复合材料的微观结构,纳米复合材料采用薄片片制样,复合乳液采用悬滴法制样,加速电压 80 kV;用美国 PE DSC-7 考察负载型引发剂 V50-MMT 的热分解性能,氮气气氛,升温速率 20 K/min;将 PS/MMT(L)溶于一定量的四氢呋喃中,加入十六烷基三甲基溴化铵,40℃ 剧烈搅拌,溶液经过滤后加入大量的乙醇溶液中,所得到的沉淀经乙醇洗涤后真空干燥即得到接枝在蒙脱土片层上的 PS,用甲苯抽提纳米复合材料,抽提物即游离的 PS 和接枝在蒙脱土片层上的 PS 的分子量及分子量分布的测定使用 Waters-150 型凝胶渗透色谱仪,采用 THF 为溶剂,流速 1 mL/min;PS 在 MMT 片层上的接枝率采用抽提的方法确定,以四氢呋喃为溶剂,接枝率 χ 可采用下式计算:

$$\chi = \frac{W_e - W_i \times a}{W_i \times (1 - a)} \times 100\%$$

其中 W_e 为纳米复合材料经甲苯抽提后的质量; W_i 为纳米复合材料初始质量; a 为纳米复合材料中 MMT 的含量;将复合乳液以 4000 r/min 离心 3 min,测定离心沉淀的质量,以离心沉淀占乳液总量的百分比来表征乳液的稳定性.

2 结果与讨论

2.1 负载型引发剂的制备表征

图 1 为阳离子引发剂 AIBA 的结构.可见, AIBA 分子两端各带一个正电荷.表 1 给出了 MMT 悬浮液中 MMT 片层上的 δ 电位,可见 MMT 片层上带负电荷,因此,将 AIBA 溶液加入到 MMT 悬浮液中, AIBA 分子与 MMT 片层由于电荷作用相互吸附, AIBA 以离子键作用负载在 MMT 的片层上.

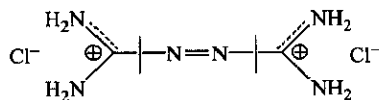


Fig. 1 The structure of initiator AIBA

Table 1 The δ voltage of MMT suspension

Sample	δ voltage (mV)
MMT suspension	-45.1

在 XRD 谱图中 d_{001} 面峰可反映 MMT 层间距的大小.根据 Bragg 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$,若蒙脱土的层间距变大, 2θ 减小, d_{001} 面峰向小角移动,反之亦然.图 2 是 Na-MMT 与低温干燥后负载型引发剂 V50-MMT 的 XRD 谱图.由图可见, V50-MMT 与 Na-MMT 相比,其层间距从 Na-MMT 的 1.2 nm 增加到 1.5 nm,说明 AIBA 分子与 Na^+ 发生交换插入进入到蒙脱土的片层之间.由于一个 AIBA 分子的轴向长度为 $0.34 \text{ nm}^{[11]}$,且其含有两个带正电荷的基团,我们推测 AIBA 分子在蒙脱土层间可能的形态为其两端分别接在两个蒙脱土的片层上.

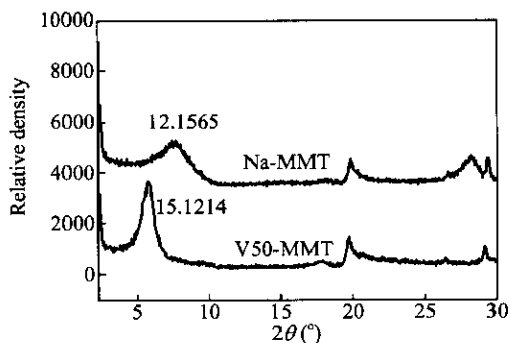


Fig. 2 The XRD patterns of Na-MMT and V50-MMT

图 3 为 Na-MMT 与 V50-MMT 的 TGA 的表征结果.可以看出, V50-MMT 热分解可以分为 3 个阶段,第一阶段 ($< 100^{\circ}\text{C}$) 是蒙脱土层间水和吸附水的失重.第二阶段 ($100 \sim 600^{\circ}\text{C}$) 为蒙脱土层间

有机物分解造成的失重,第三阶段($> 620^{\circ}\text{C}$)为蒙脱土晶格水的失重.从图中可以看出,在第二阶段,Na-MMT 几乎没有失重,而 V50-MMT 的失重却主要集中在这个阶段,这是由于蒙脱土层间的 AIBA 分子分解造成的.虽然热失重过程中有机物有残炭生成,但残炭量很低,一般文献^[12]均采用热重法来确定有机 MMT 中插层处理剂的含量,因此我们通过热失重曲线计算得到引发剂的负载量约为 10%.同时我们采用称重法得到 AIBA 在 MMT 上的饱和负载量为 0.113 g/gMMT ,两种方法测得的结果相差不大.

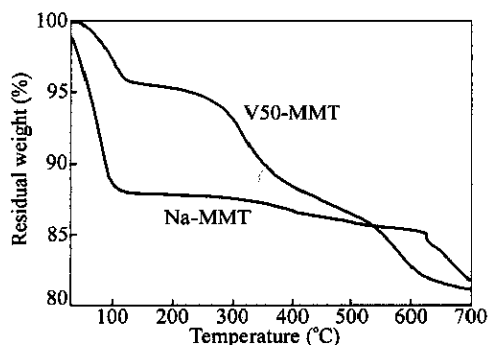


Fig. 3 The TGA curve of Na-MMT and V50-MMT

图 4 为负载型引发剂 V50-MMT 在一定升温速率下的 DSC 曲线.可见,随着温度的升高,V50-MMT 存在一个明显的放热峰,说明吸附在 MMT 片层上的 AIBA 在一定温度下仍能发生分解反应从而产生自由基.

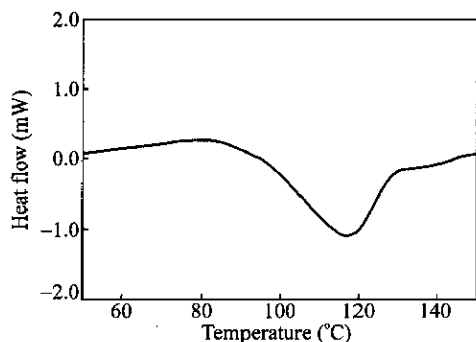


Fig. 4 The DSC curve of V50-MMT

以上 XRD、TGA 以及 DSC 分析表明,AIBA 分子与蒙脱土层间的 Na^+ 能够发生离子交换而进入到蒙脱土的层间,吸附在 MMT 片层上的 AIBA 在一定温度下仍能发生分解反应产生自由基.图 5 给出了 AIBA 分子与 Na^+ 的离子交换动力学曲线.可以看出,由于 AIBA 的分子体积小,一个 AIBA

分子上带有两个正电荷,将 AIBA 加入到蒙脱土的悬浮液中,在很短的时间(约 10 min)内就可以达到离子交换平衡.

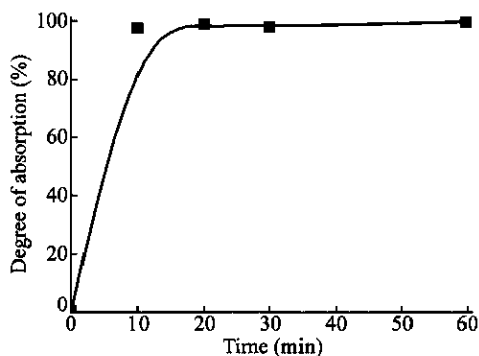


Fig. 5 The exchange rate of V-50 to Na^+
Absorption temperature 25°C

2.2 V50-MMT 引发的苯乙烯乳液聚合

首先考察聚合反应的转化率随时间的变化,如图 6.可见,对于相同量的 AIBA,经 MMT 负载乳液聚合的反应速率和最终的单体转化率有所降低,说明负载后导致引发剂的活性降低.同时,随着 V50-MMT 的量的增加,乳液聚合反应前期速率有所增加,但最终转化率降低.

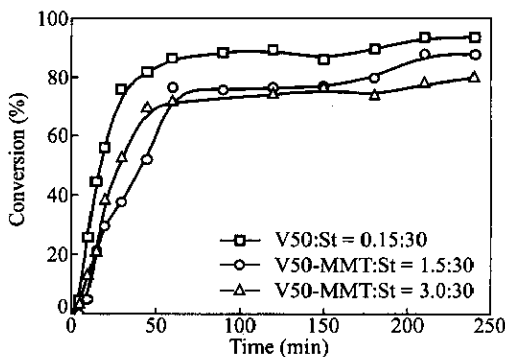


Fig. 6 The conversion of emulsion polymerization initiated by AIBA and V50-MMT

随后考察了制备过程中 MMT 层间距的变化,结果如图 7 所示.层间距为 1.2 nm 的 Na-MMT 原土经超声波分散在水中形成悬浮液,其 d_{001} 面峰消失,说明 MMT 在水中达到完全剥离,当加入 AIBA 后,由于 AIBA 与 Na^+ 发生交换,插层进入到 MMT 片层之间,导致 MMT 重新聚并在一起,其层间距为 1.5 nm .当乳化剂 SDS 以及聚合单体 St 加入后,层间距几乎没有变化,这说明 AIBA 分子两端的正电荷将 MMT 的片层固定在一起,SDS 与 St 的加入不能改变 V50-MMT 的层间距.而在聚合反

应后, d_{001} 面峰显著降低, 说明在聚合过程中, AIBA 分子断裂形成自由基, 引发 St 乳液聚合, 阻止了 MMT 片层的层间结合, 这时仍有少量 MMT 没有完全被剥离, 其层间距为 1.6 nm. 但可以想见, 随着聚合时间的延续, 这一部分未被剥离的 MMT 部分将会越来越少.

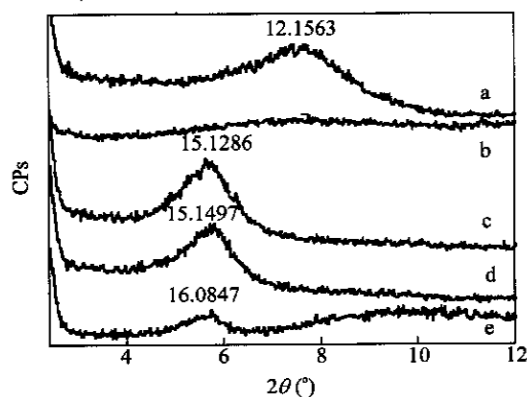


Fig. 7 The change of space between layers of MMT during preparation

a) Na-MMT; b) MMT suspension; c) AIBA added to the suspension; d) SDS solution and St were added to the suspension; e) PS/MMT(L)

进一步考察乳液聚合过程中 MMT 和乳胶粒子粒径的变化. 如图 8 所示, 经超声分散的 Na-MMT 悬浮液中蒙脱土粒径呈多峰分布, 但均小于 $1\ \mu\text{m}$. 加入 AIBA 后, MMT 发生聚并, 粒径增长到 $10\sim 100\ \mu\text{m}$. 而聚合反应后乳液的粒径增加到 $100\ \text{nm}$ 左右. 这时仍有一个粒径为几个微米左右的小峰, 这实际上是未剥离分散的 MMT. 将复合乳液在高速离心机 ($2\times 10^4\ \text{r/min}$) 离心, 离心后上层的乳液的粒径分布为单峰分布, 尺寸为 $100\ \text{nm}$ 左右, 离心所得到的沉淀经洗涤、重新分散所得到的悬浮液的粒径分布很宽, 但尺寸均在 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 说明经过聚合反应后, 绝大多数的 MMT 发生了剥离分散.

2.3 PS/MMT 原位乳液聚合产物的结构

图 9(a)和(b)给出了聚合反应后复合乳液的透射电镜照片. 可见, MMT 被充分剥离成单个的片层结构, MMT 的片层与乳胶粒子紧紧相贴, 甚至造成乳胶粒子的变形, 有的乳胶粒子上粘附了几个 MMT 的片层, 也有一个 MMT 片层上“生长”着几个乳胶粒子.

根据 TEM 给出的复合乳液中 MMT 片层的分散状态, MMT 的存在会影响的乳液的稳定性, 我们将乳液进行离心, 通过考察离心沉淀所占乳液

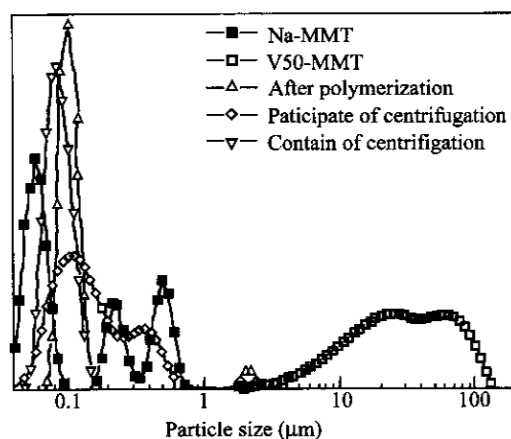


Fig. 8 The change of particle size of MMT and emulsion during preparation

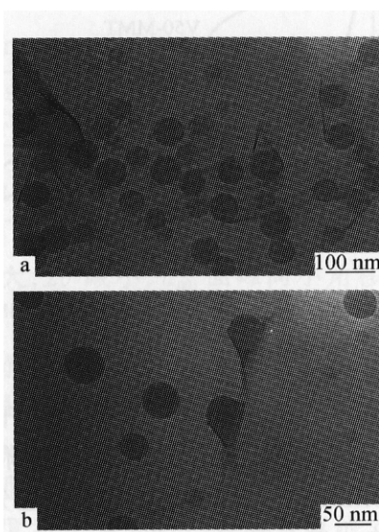


Fig. 9 The TEM images of MMT layers in emulsion

总量的质量百分比来考察乳液的稳定性, 结果如表 2 所示. 可见, 随着 MMT 含量的增加, 表面粘附 MMT 的乳胶粒子的数量增加, 在相同的离心速率下, 离心沉淀的质量逐渐增加.

Table 2 The stability of emulsion

	The content of MMT(wt%)		
	0	5	10
The ratio of sedimentation to the emulsion(wt%)	0	10.4	23.9

图 10 给出了 PS/MMT 复合材料经超薄切片得到的 TEM 照片. 其中黑色细线条为 MMT, 可以看出, MMT 的片层无规、均匀的分散在 PS 基体中, 片层的厚度在几个纳米至十个纳米左右, 长度在几十到几百个纳米不等.

进一步考察不同蒙脱土含量的纳米复合材料

中 PS 的接枝率.由表 3 可见,大量的 PS 链段接枝生长在 MMT 片层上,并且随着 MMT 的含量增大,PS 的接枝率逐渐上升.

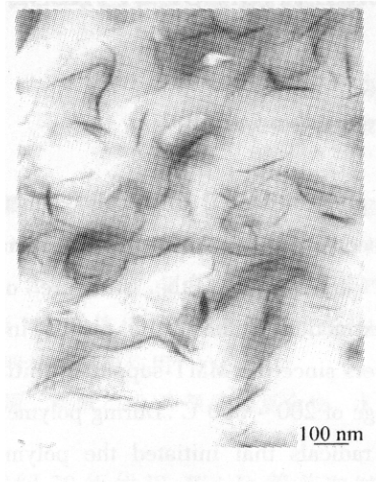


Fig. 10 TEM picture of PS/MMT nanocomposite

Table 3 The grafted coefficient of PS on the layers of MMT on the layers of MMT

Sample	PS/MMT nanocomposite(wt %)		
	3	5	10
Grafted coefficient χ (%)	44.23	47.62	69.06

不同蒙脱土含量的纳米复合材料中游离的 PS 和接枝在蒙脱土片层上的 PS 的分子量及分子量分布如表 4 所示.可以看出,随着负载型引发剂

量的增加,PS 的分子量有所降低,在相同的引发剂量下,接枝在蒙脱土片层上的 PS 具有更高的分子量和更宽的分子量分布,其原因是接枝在蒙脱土片层上的自由基,由于蒙脱土片层的束缚,较难发生链终止,从而导致分子量有所提高.

Table 4 The average molecular weight and molecular distribution of PS obtained from the nanocomposite extraction and PS grafted on the layers of MMT

Sample	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
PS/V50-MMT5 % (free)	119.97	31.58	3.60
PS/V50-MMT10 % (free)	69.31	13.82	5.01
PS/V50-MMT5 % (grafted)	131.82	29.07	4.53
PS/V50 MMT10 % (grafted)	83.84	14.38	5.82

以上的研究结果表明,利用正离子交换反应,能够将引发剂 AIBA 负载在 MMT 的片层之间形成负载型引发剂,进而引发苯乙烯乳液聚合得到 PS/MMT 纳米复合材料.在聚合过程中,MMT 层间的引发剂断裂分解,一方面产生自由基引发 St 聚合,另一方面 MMT 的剥离分散,在最终的纳米复合材料中,MMT 片层无规、均匀地分散于 PS 基体中,片层厚度在几个纳米至十几个纳米之间,长度为几十至几百个纳米不等.在纳米复合材料中,游离的 PS 和接枝在蒙脱土片层上的 PS 的分子量及分子量分布存在差别,接枝在蒙脱土片层上的 PS 具有更高的分子量和更宽的分子量分布.

REFERENCES

1 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y. J Mater Res 1993, 8: 1179 ~ 1184
2 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. J Mater Res 1993, 8: 1185 ~ 1192
3 Zhang Zhongan(张忠安), Xu Jinlong(徐锦龙), Li Naixiang(李乃祥). China Synthetic Resin and Plastic(合成树脂和塑料), 2003, 20: 12 ~ 35
4 Liu Qinxi(刘青喜), Zhou Xingping(周兴平), Xie Xiaolin(解孝林). Polyvinyl Chloride(聚氯乙烯), 2002, (2): 11 ~ 14
5 Fu X, Qutubuddin S. Polymer, 2001, 42: 807 ~ 813
6 Fu X, Qutubuddin S. Mater Lett, 2000, 41: 12 ~ 15
7 Zhang Yanwu(张延武). The Pareparation and Characterization of PP Nanocomposite Prepared via in situ Polymerization (聚丙烯基纳米复合材料的原位聚合法制备及其表征). Pdoctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2004
8 Fan X W, Xie C J, Advincula R C. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 219: 75 ~ 86
9 Fan X W, Xie C J, Advincula R C. Langmuir, 2003, 19: 4381 ~ 4389
10 Meier L P, Shelden R A, Caseri W R, Suter W. Macromolecules, 1994, 27: 1637 ~ 1642
11 Dekking H G G. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 1641 ~ 1651
12 Zhao H Y, Argoti S D, Farrell B P, Shipp D A. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42: 916 ~ 923

THE PREPARATION OF MMT-SUPPORTED INITIATOR AND ITS APPLICATION IN THE EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

YANG Jintao, FAN Hong, BU Zhiyang, LI Bogeng

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Supported initiator was synthesized by exchange of Na^+ and initiator 2, 2'-azobis (2-methylpropion-amidine) dihydrochloride (AIBA). The MMT-supported initiator was used to initiate the emulsion polymerization of styrene and prepare PS/MMT nanocomposite. The clay-supported initiator and the structure of PS/MMT nanocomposite were characterized by XRD, TGA, DSC, TEM and extraction method. The results indicated the successful intercalation of initiator molecules in the galleries of clay layers since the MMT-supported initiator showed increased d -spacing values and more weight loss in the temperature range of 200 ~ 600 °C. During polymerization, the initiator intercalated in the layers of MMT decomposed to produce radicals that initiated the polymerization of styrene. The decomposition of initiator also caused the exfoliation of MMT layers. In the PS/MMT emulsion, the layers of MMT were adhered on the surface of polymer particles. The final nanocomposites were formed by coagulation and melting. In nanocomposites, the layers of MMT were uniformly dispersed in polymer matrix. Some MMT layers were fully exfoliated into individual ones, and the others dominantly existed as nano-aggregates with thickness of around 10 ~ 20 nm. The results of extraction experiment showed that a great deal of PS chains was grafted on the layers of MMT. The molecular weight and molecular weight distribution of PS grafted on the layers of MMT were different from those of the freeps polymer.

Key words MMT-supported initiator, Styrene, Emulsion polymerization